

# Pengaruh Waktu Hidrotermal pada Proses Sintesis Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) Nanopartikel terhadap Efisiensi Adsorpsi dan Desorpsi Ion Lithium dari Lumpur Sidoarjo

Gede Panca Ady Sapputra dan Lukman Noerochim

Jurusan Teknik Material dan MetalurgiS Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Kampus ITS, Keputih, Surabaya 60111

E-mail: lukmanits@gmail.com

**Abstrak**—Di Indonesia terdapat *geothermal fluid* yaitu Lumpur Sidoarjo, yang menurut ilmuwan dari Jepang, Prof. Wataru Tanikawa, Lumpur Sidoarjo mengandung unsur Lithium yang besar dan dapat dimanfaatkan sebagai baterai. Dari berbagai macam metode ekstraksi yang ada dipilih ialah metode adsorpsi dan desorpsi dengan Lithium Mangan Oksida Spinel sebagai adsorben. Proses sintesis lithium mangan oksida spinel menggunakan metode hidrotermal pada temperatur  $200^\circ\text{C}$  dengan waktu 24, 48, dan 72 jam. Kemudian dilakukan *acid treatment* untuk proses adsorpsi dan desorpsi (ekstraksi). Karakterisasi pengujian menggunakan XRD, SEM, dan ICP. Morfologi yang terbentuk masih terdapat aglomerasi (penggumpalan), namun semakin bertambahnya waktu reaksi, adanya perubahan morfologi yaitu semakin tinggi tingkat homogenitasnya. Efisiensi adsorpsi dan desorpsi dari hasil sintesis dengan metode hidrotermal variasi waktu 24, 48 dan 72 jam pada temperatur  $200^\circ\text{C}$ , sebesar 41,76%, 42%, 42,76% untuk efisiensi adsorpsinya dan sebesar 1,21%, 1,06%, 0,94% untuk efisiensi desorpsinya.

**Kata Kunci**—adsorpsi, desorpsi, hidrotermal, lumpur sidoarjo, lithium mangan oksida spinel.

## I. PENDAHULUAN

INOVASI dalam bidang teknologi telah banyak ditemukan, salah satunya ialah barang-barang elektronik *portable*, seperti *handphone*, laptop, kamera, dan lain-lain sebagainya. Baterai sebagai sumber listrik sangat berperan dalam inovasi teknologi tersebut. Salah satu unsur penyusun baterai ialah Lithium. Lithium merupakan salah satu logam yang paling ringan dan ketersediaannya di alam cukup banyak. Sekitar 5.5 juta ton Lithium di United State dan mendekati 34 juta ton di negara lainnya [1]. Sumber lithium di alam banyak ditemukan pada air laut atau brines, mineral batuan dan pada *geothermal fluid* [2]. Menurut Wataru Tanikawa menyebutkan bahwa Lumpur Sidoarjo merupakan salah satu *geothermal fluid* yang banyak mengandung lithium, kurang lebih sebesar 6 ppm, sehingga Lumpur Sidoarjo dapat dijadikan sebagai sumber penghasil lithium untuk pembuatan baterai [3].

Salah satu cara mengambil lithium dari Lumpur Sidoarjo ialah menggunakan *inorganic adsorbent*, yaitu Lithium Mangan Oksida Spinel. Lithium mangan oksida spinel memiliki sifat stabilitas kimia yang tinggi dan ekstraksi  $\text{Li}^+$  secara *topotactical* [4]. Lithium mangan oksida spinel dapat disintesis dengan berbagai cara, seperti *solid-state* [5], sol-gel [6], dan hidrotermal [7]. Metode hidrotermal memiliki banyak keuntungan seperti kemurnian dan homogenitas produk yang tinggi, temperatur sintering yang lebih rendah, kebutuhan energi yang lebih rendah, waktu reaksi cepat, serta untuk pertumbuhan kristal dengan modifikasi polimorfik [8]. Menurut Jiang, dkk dengan metode hidrotermal dapat menghasilkan lithium mangan oksida spinel berukuran nanopartikel [7]. Ukuran ini memberikan keuntungan pada proses adsorpsilithium karena semakin besar luas permukaan maka semakin besar pula lithium yang dapat teradsorpsi [9]. Pada penelitian ini, akan menfokuskan pada efisiensi pengambilan lithium dari Lumpur Sidoarjo dengan *inorganicadsorbent* (Lithium Mangan Oksida Spinel) yang berukuran nanopartikel. Sintesis lithium mangan oksida spinel menggunakan metode hidrotermal dengan bahan dasar  $\text{LiOH}$  dan  $\text{MnO}_2$ . Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur kristal, SEM untuk mengetahui morfologi dan ICP untuk mengetahui kandungan logam yang terdapat pada proses ekstraksi.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### I. Preparasi Lumpur Sidoarjo

Lumpur Sidoarjo (LuSi) yang telah diambil tepat pada titik disebelah semburan dari sumbernya di semburan lumpur panas di Desa Renokenongo, Kecamatan Porong-Sidoarjo, kemudian di preparasi. Preparasi yang dilakukan yakni pemisahan antara endapan dan cairan pada lumpur Sidoarjo dengan menggunakan setrifuge berkecepatan 2500 rpm selama 20 menit. Setelah itu hasil cairan yang di dapat diuji kandungan unsur lithiumnya dengan pengujian ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*).

## II. Sintesis Lithium Mangan Oksida Spinel

Lithium mangan oksida ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) spinel nanopartikel disintesis dengan proses hidrotermal dari 2 prekursor yaitu  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{LiOH}$ . Proses sintesis dimulai dengan melakukan proses pencampuran antar 0,957 gram  $\text{MnO}_2$ , 0,132 gram  $\text{LiOH}$  dan penambahan 128,5 ml aquades. Campuran tersebut kemudian di-*stiring* selama 30 menit dengan kecepatan tinggi. Setelah itu campuran dimasukan ke dalam *autoclave* yang memiliki volume 150 ml, kemudian dilakukan pemanasan pada furnace/oven dengan temperatur  $200^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu 24, 48, dan 72 jam. Reaksi yang terjadi :



Setelah pemanasan, melakukan tiga kali pencucian menggunakan campuran Aquades dan Ethanol dengan perbandingan volume 1:1 pada temperatur kamar dengan menggunakan setrifuge selama kurang lebih 15 menit setiap kali pencuciannya dengan kecepatan 2000 rpm. Dan kemudian melakukan proses pengeringan pada senyawa hasil sintesis dengan temperatur  $70^\circ\text{C}$  selama 5 jam.

## III. Karakterisasi hasil sintesis

Setelah proses sintesis dengan metode hidrotermal selesai, kemudian senyawa hasil sintesis tersebut di karakterisasi dengan dilakukannya pengujian XRD (*X-Ray Diffraction*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

*X-Ray Diffraction* adalah metode analisis material padatan untuk mengetahui jenis kristal dan kristalinitasnya dengan berdasarkan pola difraksinya. Sinar-X yang dipakai memancarkan pita-pita radiasi  $K_1$  dan  $K_2$ . Radiasi yang digunakan biasanya radiasi  $\text{Cu } K_1$  dengan panjang gelombang 1,54 Å. Berkas sinar radiasi  $\text{Cu } K_1$  ini jika mengenai bidang kristal suatu padatan, maka akan dipancarkan oleh atom-atom dalam kristal tersebut. *X-Ray Diffraction* digunakan untuk memperoleh informasi tentang struktur, komposisi, dan tingkat kristalinitas padatan.

## IV. Proses Acid Treatment

Proses *acid treatment* pada lithium mangan oksida spinel (LMO) dilakukan dengan cara memasukkan lithium mangan oksida spinel kedalam membran kedalam 2 liter 0,5M  $\text{HCl}$  selama 24 jam. Kemudian kembali melakukan pengujian XRD untuk membandingkan struktur kristal yang terbentuk. Kemudian, memasukkan lithium mangan oksida spinel kedalam membran yang dijadikan sebagai *inorganic adsorbent* yang terbuat dari membran Kimtech yang ukuran 2x2 cm yang di-*sealing* dengan *EVA Hot Melt Adhesive*.

Setelah itu, melakukan proses ekstraksi (adsorpsi dan desorpsi) kedalam Lumpur Sidoarjo. *Inorganic adsorbent* yang berisi 0,1 gram  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hasil sintesis dicelupkan kedalam 1 liter cairan lumpur sidoarjo selama 24 jam untuk proses adsorpsi (*recovery lithium*). Selama proses adsorpsi berlangsung, beberapa kali dilakukan pengadukan agar

*recovery* yang terjadi bisa merata. Setelah proses adsorpsi selesai, dilanjutkan dengan proses desorpsi yaitu memasukkan *inorganic adsorbent* kedalam 2 liter larutan 0.5M  $\text{HCl}$  selama 24 jam.

Kemudian setelah semua proses selesai, cairan lumpur sidoarjo dan larutan  $\text{HCl}$  diuji dengan ICP-AES untuk mengetahui jumlah lithium yang terserap oleh *inorganic adsorbent*. Kadar hasil uji ICP-AES pada preparasi lumpur sidoarjo dijadikan sebagai acuan kadar lithium yang terdapat pada lumpur sidoarjo, kemudian kadar lithium yang teradsorpsi dikurangi dengan acuan kadar lithium tersebut sehingga didapat kemampuan adsorpsi dari lithium mangan oksida spinel nanopartikel yang disintesis menggunakan metode hidrotermal. Untuk mencari efisiensi adsorpsi, kadar lithium adsorpsi dibagi dengan kadar lithium yang terdapat pada lumpur sidoarjo, begitu juga halnya dengan efisiensi desorpsinya, yaitu kadar lithium desorpsi dibagi dengan kadar lithium adsorpsi.

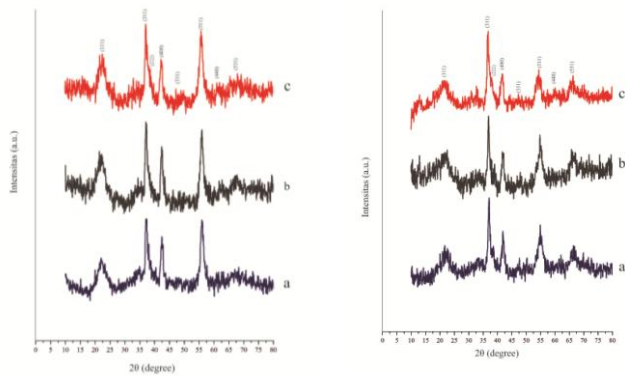
## III. HASIL DAN DISKUSI

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis Lithium Mangan Oksida ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) Spinel dengan metode hidrotermal [7] sebagai adsorben untuk proses adsorpsi dan desorpsi ion lithium pada Lumpur Sidoarjo [10]. Lithium Mangan Oksida disintesis menggunakan prekursor Lithium Hidroksida ( $\text{LiOH}$ ) dan Mangan Oksida ( $\text{MnO}_2$ ) dengan variasi waktu hidrotermal yaitu 24 jam, 48 jam, dan 72 jam. Setelah proses hidrotermal selesai, padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD (*X-ray Diffraction*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Hasil padatan digunakan sebagai *inorganic adsorbent* dan di *acid treatment* dengan larutan  $\text{HCl}$  selama 24 jam sehingga terjadi proses *Ion-Exchange* [4]. Untuk mengetahui apakah telah terjadi pertukaran ion dan tidak terjadi perubahan struktur kristal maka dilakukan lagi karakterisasi dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*). Kemudian padatan tersebut dimasukkan kedalam Lumpur Sidoarjo selama 24 jam untuk proses adsorpsi. Kemudian proses desorpsi dilakukan memasukkan adsorben kedalam  $\text{HCl}$  selama 24 jam. Larutan Lumpur Sidoarjo dan  $\text{HCl}$  hasil desorpsi diuji dengan ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

### A. Hasil Pengujian XRD

Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan instrumen *X-ray Diffraction* Philips Analytical dengan range sudut  $10^\circ$ - $90^\circ$  dan panjang gelombang sebesar 1.54060 Å untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk.

Pada penelitian ini menggunakan *JCPDS card* no. 35-0782 sebagai acuan dalam sintesis lithium mangan oksida spinel. Dan difraktogram hasil sintesis tersaji pada Gambar 1. Pada Gambar 1 (a) menunjukkan sintesis Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) dengan metode hidrotermal pada temperatur  $200^\circ\text{C}$  selama 24 jam, (b) selama 48 jam, dan (c) selama 72 jam.



Gambar 1. Difraktogram Sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Lithium Mangan Oksida) dan setelah perlakuan *acid treatment* dengan metode hidrotermal pada temperatur  $200^\circ\text{C}$  dan variasi waktu : (a) 24 jam, (b) 48 jam, dan (c) 72 jam.

Difraktogram hasil sintesis yang terbentuk dari semua variasi waktu hidrotermal menunjukkan kecocokan pola difraksi dengan *JCPDS card* no. 35-0782. Hal ini dapat disimpulkan bahwa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan struktur kristal spinel telah berhasil disintesa. Dan puncak-puncak khas dan *d spacing* dari masing-masing variasi waktu dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan puncak  $2\theta$  dan *d spacing*

JCPDS Card no. 35-0782		Sintesa $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (24 jam)		Sintesa $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (48 jam)		Sintesa $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (72 jam)	
$2\theta(^{\circ})$	<i>d spacing</i> (Å)	$2\theta(^{\circ})$	<i>d spacing</i> (Å)	$2\theta(^{\circ})$	<i>d spacing</i> (Å)	$2\theta(^{\circ})$	<i>d spacing</i> (Å)
18.630	4.764	21.610	4.186	22.600	3.931	21.540	4.122
36.080	2.487	37.050	2.426	36.980	2.431	36.560	2.458
37.750	2.381	38.470	2.338	39.530	2.278	39.480	2.280
43.870	2.062	42.040	2.149	42.020	2.150	41.790	2.161
48.050	1.892	49.710	1.832	48.240	1.885	49.760	1.831
58.060	1.587	54.850	1.672	54.980	1.670	55.140	1.664
63.780	1.458	61.460	1.507	61.420	1.508	62.790	1.478
67.080	1.394	66.660	1.402	66.230	1.410	66.760	1.400

Pada hasil XRD, dapat diukur tingkat kristalin dari hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tersebut. Material yang memiliki ukuran kristal lebih besar memiliki pola difraksi yang sangat tajam, sedangkan material dengan ukuran kristal lebih kecil mengalami pelebaran dibawah puncaknya. Pelebaran ini dapat dimanfaatkan untuk mengukur tingkat kekristalan suatu material yang menggunakan persamaan *Debye Scherrer*. Dan hasil ukuran kristal pada masing-masing hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Ukuran Kristal (D) pada hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Waktu Hidro-termal (jam)	Thet a( $^{\circ}$ )	theta (rad)	FWH M (Rad)	0.9λ	B (rad)	Cos theta	D (Å)
24	18.52	0.3231	0.535 3	1.38658	0.0093 3	0.9482 3	156.594
48	18.49	0.3225	0.267 6	1.38658	0.0046 6	0.9484 3	313.182
72	18.28	0.3188	0.334 6	1.38658	0.0058 3	0.9495 8	250.166

*FWHM* (Full Width at Half Maximum) yang terdapat pada puncak-puncak difraksi memiliki hubungan yang berbanding terbalik dengan besar kristal, semakin lebar *FWHM* yang dihasilkan pada pola maka semakin kecil ukuran kristal yang di dapat. Pada hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan waktu hidrotermal 24, 48 dan 72 jam menghasilkan ukuran kristal sebesar 15,6594, 31,3182 dan 25,0166 nm. Jadi hal ini menunjukkan bahwa waktu hidrotermal mempengaruhi ukuran kristal dari hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

#### B. XRD setelah acid treatment

Hasil karakterisasi XRD setelah *acid treatment* dilakukan tersaji pada Gambar 1. Pada Gambar 1 (a) menunjukkan sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Lithium Mangan Oksida) dengan metode hidrotermal pada temperatur  $200^\circ\text{C}$  setelah *acid treatment* selama 24 jam, (b) selama 48 jam, dan (c) selama 72 jam.

Bila difraktogram hasil sintesis sebelum dan setelah *acid treatment* dibandingkan, maka terlihat jelas perbedaan yang terdapat pada intensitas puncak yang terjadi. Pada difraktogram setelah *acid treatment* memiliki puncak intensitas yang lebih tinggi dibandingkan difraktogram sebelum *acid treatment*. Hal ini menandakan bahwa telah terjadi pertukaran ion dan reaksi yang terjadi secara *topotactically* (topotaktis), yaitu tidak terjadi perusakan struktur kristal saat pergerakan perpindahan ion lithium [4].

#### C. SEM (Scanning Electron Microscopy)

Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan instrumen SEM Zeiss EVO MA10, bertujuan untuk mengetahui morfologi dari senyawa hasil sintesis tersebut. Tabel 3 menjelaskan bahwa senyawa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hasil sintesis memiliki bentuk morfologi yang tidak beraturan.

Tabel 3.

Morfologi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan variasi waktu hidrotermal 24 jam, 48 jam dan 72 jam.

Perbesaran	Waktu Hidrotermal		
	24 jam	48 jam	72 jam
1000x			
10000x			
30000x			

Ketidakteraturan morfologi ini didukung dengan hasil XRD dimana muncul beberapa puncak dengan intensitas yang lemah. Hal ini menunjukkan bahwa tingkat kristalinitas yang dimiliki rendah karena semakin tinggi intensitas yang terbentuk maka semakin kristalin zat tersebut. Namun semakin bertambahnya waktu hidrotermal, maka hasil SEM menunjukkan adanya perubahan morfologi yaitu semakin tinggi tingkat homogenitasnya. Hal ini menunjukkan bahwa waktu hidrotermal selama 72 jam dengan temperatur 200°C dirasa masih kurang cukup untuk mendapatkan hasil kristalinitas yang tinggi. Hasil kristalinitas yang tinggi didapatkan pada waktu reaksi 7 hari (168 jam) [7].

Selain itu, pada hasil SEM telah terbentuk partikel yang berukuran nano, hanya saja terdapat aglomerasi (penggumpalan) pada butiran serbuk yang ada. Hal ini diakibatkan oleh pemanasan dan tekanan yang terjadi pada proses hidrotermal yang cukup lama dan masih terdapat zat-zat pengotor (impuritis).

#### D. Hasil Proses Adsorpsi dan Desorpsi

Pada pengujian ini terdapat beberapa kadar lithium hasil uji ICP yang tersaji pada Tabel 4.

Tabel 4. Kadar Lithium Hasil Uji ICP-AES (ppm)

Sampel (jam)	Acuan	Pada Lumpur	Pada HCl
Lumpur Sidoarjo	15.985		
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 24		9.310	0.081
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 48		9.270	0.071
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 72		9.150	0.064

Untuk memperjelas analisa dari Tabel 4, maka dijabarkan pada tiap-tiap sub bab berikut.

##### D.I. ICP Pada Lumpur Sidoarjo

Sebelum proses adsorpsi dan desorpsi, terlebih dahulu dilakukan pengujian kadar kandungan Li<sup>+</sup> pada Lumpur Sidoarjo dengan menggunakan ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Hasilnya ialah sebesar 15,985 ppm, hasil ini jauh lebih besar dibandingkan penelitian yang dilakukan Wataru Tanikawa menyebutkan bahwa Lumpur Sidoarjo merupakan salah satu *geothermal fluid* yang banyak mengandung lithium, kurang lebih sebesar 6 ppm [3]. Hal ini dikarenakan saat pengambilan lumpur sidoarjo pada penelitian ini tidak di berbagai titik, hanya pada satu titik yaitu tepat di sebelah semburan dari lumpur.

Kadungan Li<sup>+</sup> sebesar 15.985 ppm ini selanjutnya dijadikan acuan sebagai kadungan Li<sup>+</sup> yang terdapat pada Lumpur Sidoarjo.

##### D.II. Acid Treatment Lithium Mangan Oksida Spinel

Setelah proses karakterisasi, dilakukan proses *acid treatment* yang bertujuan untuk terjadinya pertukaran ion antara Li<sup>+</sup> pada Lithium Mangan Oksida dengan H<sup>+</sup> pada larutan 0.5M HCl. Massa dari senyawa Lithium Mangan

Oksida adalah 0,1 gram sedangkan volume dari 0,5M HCl adalah 2000 ml dan proses ini dilakukan selama 24 jam.

Hasil dari proses *acid treatment* ini dikarakterisasi menggunakan XRD yang tersaji pada Gambar. Terjadi perubahan intensitas pada puncak 2 $\theta$  yang semakin tinggi, hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pertukaran ion antara Lithium Mangan Oksida dengan HCl. Pertukaran ini dimaksudkan untuk membuka ruang (*vacant*) pada senyawa Lithium Mangan Oksida sehingga terdapat ruang untuk masuknya Li<sup>+</sup> pada Lumpur Sidoarjo yang akan terjadi pada proses adsorpsi. Pertukaran ion seperti ini berlangsung secara *topotactically* (topotaktis) yaitu tidak terjadi perusakan saat terjadi pertukaran ion [4].

Dan selanjutnya, hasil *acid treatment* ini dimasukkan kedalam kantong membran yang terbuat dari membran Kimtech® untuk dijadikan sebagai *inorganic adsorbent* pada proses adsorpsi dan desorpsi.

##### D.III. ICP pada Lumpur Sidoarjo (Adsorpsi)

Setelah dilakukan proses *acid treatment* yang bertujuan untuk pertukaran Li<sup>+</sup>, lalu dilakukan adsorpsi Li<sup>+</sup> pada lumpur sidoarjo. Hal ini bertujuan untuk menukar kembali ion, yaitu Li<sup>+</sup> yang ada dalam lumpur sidoarjo untuk masuk kedalam ruang (*vacant*) kosong yang terdapat pada adsorben.

Untuk mengetahui seberapa besar ion Li<sup>+</sup> yang dapat di adsorpsi oleh adsorben maka diuji kandungan Li<sup>+</sup> dari lumpur sidoarjo yang telah diadsorpsi dengan ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Hasil menunjukkan bahwa besarnya kadar lithium dari lumpur sidoarjo ialah sebesar 15,985 ppm. Dan besaran kadar lithium pada lumpur sidoarjo yang telah diadsorpsi oleh masing-masing LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adalah 9,31 ppm untuk waktu hidrotermal 24 jam, 9,27 ppm untuk waktu hidrotermal 48 jam dan 9,15 ppm untuk waktu hidrotermal 72 jam. Hasil-hasil ini menunjukkan bahwa telah terjadi proses adsorpsi.

Dan hasil-hasil kadar lithium pada lumpur sidoarjo yang telah diadsorpsi kemudian dijadikan nilai pengurang dari jumlah Li<sup>+</sup> awal yang terdapat pada Lumpur Sidoarjo yaitu sebesar 15,985 ppm sehingga besarnya jumlah ion lithium yang teradsorpsi sebesar 6,675 ppm untuk LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pada waktu hidrotermal 24 jam, 6,715 ppm untuk LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pada waktu hidrotermal 48 jam dan 6,835 ppm untuk LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pada waktu hidrotermal 72 jam.

##### D.IV. ICP pada Larutan HCl (Desorpsi)

Desorpsi pada adsorben dilakukan dengan menggunakan larutan 0,5M HCl sebanyak 2000 ml. Hal ini bertujuan untuk terjadinya pertukaran ion antara Li<sup>+</sup> pada Lithium Mangan Oksida dengan H<sup>+</sup> pada larutan 0.5M HCl. Sama halnya seperti proses *acid treatment* yang telah dilakukan sebelumnya.

Larutan HCl yang telah melalui proses desorpsi diukur kandungan kadar Li<sup>+</sup> untuk mengetahui seberapa banyak kadungan Li<sup>+</sup> dari adsorben yang mampu terdesorpsi pada larutan HCl. Pengukuran ini menggunakan instrumen ICP yang menghasilkan nilai desorpsi masing-masing hasil sintesis LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sebesar 0,081 ppm pada waktu hidrotermal 24 jam,

0,071 ppm pada waktu hidrotermal 48 jam dan sebesar 0,064 pada waktu hidrotermal 72 jam.

Hasil desorpsi yang sangat kecil ini dikarenakan kepekatan atau konsentrasi molar pada larutan HCl dirasa kurang sehingga ion lithium yang terdapat pada adsorben susah untuk terdesorpsi oleh 0,5M HCl. Hasil-hasil adsorpsi dan desorpsi dari masing-masing  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Perhitungan Adsorpsi dan Desorpsi

Adsorben $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (jam)	Kandungan Lithium (ppm)				Efisiensi (%)	
	Lumpur Sidoarjo	Lumpur Sidoarjo setelah adsorpsi	Adsorpsi	HCl setelah terdesorpsi	Adsorpsi	Desorpsi
24	15,985	9,310	6,675	0,081	41,7579	1,213483
48	15,985	9,270	6,715	0,071	42,00813	1,057334
72	15,985	9,150	6,835	0,064	42,75884	0,936357

#### D.V. Efisiensi Adsorpsi dan Desorpsi

Pada penelitian ini, hasil yang dicari ialah kemampuan atau efisiensi adsorpsi dan desorpsi yang dimiliki oleh *inorganic adsorbent* hasil sintesis ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hasil sintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan waktu 24 jam, 48 jam dan 72 jam). Pada tabel 5, terlihat hasil efisiensi dari adsorpsi dan desorpsi dari masing-masing variasi waktu hidrotermal.

Untuk lebih mudah memahami maka satuan pada hasil adsorpsi dan desorpsi dirubah dalam bentuk yang lebih sederhana yaitu besaran lithium teradsorp atau terdesorp per 1 gram adsorben. Maka besaran adsorpsi untuk  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan waktu hidrotermal; 24 jam sebesar 66,75 mg/g, 48 jam sebesar 67,15 mg/g dan 72 jam sebesar 68,35 mg/g. Sedangkan besaran desorpsi untuk  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan waktu hidrotermal; 24 jam sebesar 0,81 mg/g, 48 jam sebesar 0,71 mg/g dan 72 jam sebesar 0,64 mg/g.

Dan efisien adsorpsi terbesar dimiliki oleh hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan waktu hidrotermal 72 jam yaitu sebesar 42,76%, sedangkan efisiensi desorpsi terbesar dimiliki oleh hasil sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dengan waktu hidrotermal 24 jam yaitu sebesar 1,21%.

#### KESIMPULAN/RINGKASAN

Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) dapat disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan variasi waktu 24 jam, 48 jam dan 72 jam pada temperatur 200°C. Morfologi yang terbentuk masih terdapat aglomerasi (penggumpalan), namun semakin bertambahnya waktu reaksi, adanya perubahan morfologi yaitu semakin tinggi tingkat homogenitasnya.

Efisiensi adsorpsi dan desorpsi pada Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) hasil sintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan variasi waktu 24 jam, 48 jam dan 72 jam pada temperatur 200°C, sebesar 41,76%, 42%, 42,76% untuk efisiensi adsorpsinya dan sebesar 1,21%, 1,06%, 0,94% untuk efisiensi desorpsinya. Oleh karena itu efisiensi adsorpsi yang terbesar dimiliki oleh Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) dengan waktu hidrotermal 72 jam. Sedangkan

efisiensi desorpsi yang terbesar dimiliki oleh Lithium Mangan Oksida Spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) dengan waktu hidrotermal 24 jam

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Jaskula, Brian W., (2013). "*Lithium*". U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, January 2013, 94-95
- [2] Bakane, Piyush A., (2013). "*Overview Of Extraction Of Mineral/Metals With The Help Of Geothermal Fluid*". Proceedings of The Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, California. 11-13 February 2013.
- [3] Takinawa, Wataru., (2011). "*The Mechanism of Overpressure Generation in The LUSI Mud Volcano*". E-Proceeding Symposium On Future Lusi. Sidoarjo, 25-26 Mei 2011. BPLS.
- [4] Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., Ooi, K., (1992). "*Lithium + extraction/insertion with spinel type lithium manganese oxide. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites*". Langmuir Vol. 8, 1861.
- [5] Zhou, X., Chen, M., Bai, H., Su, C., Feng, L., Guo, J., (2014), "*Preparation and electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by solid-state combustion synthesis*". Vacuum, 99, 49-55.
- [6] Michlaska, M., Lipinska, L., Mirkowska, M., Aksienionek, M., Diduszko, R., Wasiucione, M., (2011). "*Nanocrystalline lithium-manganese oxide spinels for Li-ion batteries — Sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties*". Solid State Ionics, 188, 160-164.
- [7] Jiang, C.H., Dou, S.X., Liu, H.K., Ichibara, M., Zhou, H.S., (2007). "*Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles through one-step hydrothermal reaction*". Journal of Power Sources, 172, 410-415.
- [8] Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001). "*Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*". Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [9] Alberty, R.A., (1987), "*Physical Chemistry Volume 7th*". John willey and Sons.
- [10] Chung, K.S., Lee J.C., Kim, E.J., Lee, K.C., Kim, Y.S., Ooi, K., (2004). "*Recovery of Lithium from Seawater Using Nano-Manganese Oxide Adsorbents Prepared by Gel Process*". Materials Science Forum Vols. 449-452 (2004) pp 277-280, Trans Tech Publications, Switzerland.